

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-073927

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/095  
C23F 1/00  
G03F 7/038  
G03F 7/26  
H01L 21/027  
// H01L 21/3065

(21)Application number : 09-080940

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 31.03.1997

(72)Inventor : ISHIBASHI TAKEO  
TOYOSHIMA TOSHIYUKI  
KATAYAMA KEIICHI  
MINAMIDE AYUMI

(30)Priority

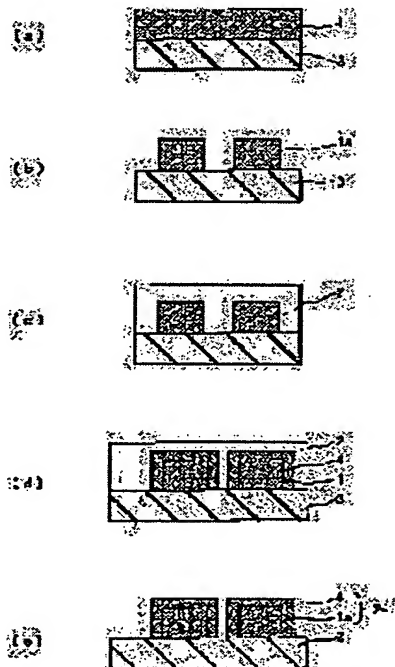
Priority number : 08176851    Priority date : 05.07.1996    Priority country : JP

**(54) FINE PATTERN FORMING MATERIAL, MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE USING SAME, AND SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To perform a pattern formation exceeding the wavelength limit in fining of a separating pattern or hole pattern by using a fine pattern forming material which mainly contains a water-soluble resin, a mixture of water-soluble resins, or a copolymer of water-soluble resins, and causes a crosslinking reaction in the presence of acid.

**SOLUTION:** A fine pattern forming material which mainly contains one water-soluble resin, a mixture of two or more of water-soluble resins, or a copolymer of two or more of water-soluble resins, and causes a crosslinking reaction in the presence of acid is used. In the manufacture of a semiconductor device, a resist pattern 1a containing a material generating acid by exposure is covered with a resist 2 containing a material crosslinked in the presence of acid. The acid is generated in the resist pattern 1a by heating or exposure, and a crosslinked layer 4 generated on the interface is formed as the covering layer of the resist pattern 1a to thicken the resist pattern 1a. Thus, the resist hole diameter and the separating width can be reduced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3071401

[Date of registration] 26.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-73927

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/095			G 0 3 F 7/095	
C 2 3 F 1/00	1 0 2		C 2 3 F 1/00	1 0 2
G 0 3 F 7/038	6 0 1	7055-2H	G 0 3 F 7/038	6 0 1
7/26	5 1 1		7/26	5 1 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 17 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平9-80940

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月31日

(31) 優先権主張番号 特願平8-176851

(32) 優先日 平8(1996) 7月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 石橋 健夫

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 豊島 利之

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高田 守 (外1名)

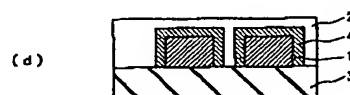
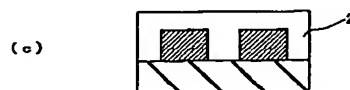
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターン形成材料及びこれを用いた半導体装置の製造方法並びに半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 露光によるレジストパターンの形成においては、波長による微細化の限界があり、これを超える必要がある。

【解決手段】 露光により酸を発生する材料を含むレジストパターンの上を、酸の存在で架橋する材料を含むレジストで覆う。加熱又は露光によりレジストパターン中に酸を発生させ、界面に生じた架橋層をレジストパターンの被覆層として形成し、レジストパターンを太らせる。これにより、レジストのホール径の縮小、分離幅の縮小ができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性樹脂の1種類、又は前記水溶性樹脂の2種類以上の混合物、あるいは前記水溶性樹脂の2種類以上による共重合物を主成分とし、酸の存在により架橋反応を生じることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項2】 前記水溶性樹脂として、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドのうちの1種類、又はこれらの2種類以上の混合物、或いはこれらの塩を主成分とすることを特徴とする請求項1に記載の微細パターン形成材料。

【請求項3】 水溶性架橋剤の1種類又は前記水溶性架橋剤の2種類以上の混合物を主成分とし、酸の存在により架橋反応を生じることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項4】 前記水溶性架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのうちの1種類又はこれらの2種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とする請求項3に記載の微細パターン形成材料。

【請求項5】 前記メラミン誘導体として、メラミン、アルコキシメチレンメラミンのうちの1種類又はこれらの混合物を主成分とすることを特徴とする請求項4に記載の微細パターン形成材料。

【請求項6】 前記尿素誘導体として、尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸の1種類又はこれらの2種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とする請求項4に記載の微細パターン形成材料。

【請求項7】 水溶性樹脂の1種類又は2種類以上と水溶性架橋剤の1種類または2種類以上との混合物を主成分とし、酸の存在により架橋反応を生じることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項8】 前記水溶性樹脂としてポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアルコールとポリビニルアセタールとの混合物のいずれかを用い、前記水溶性架橋剤としてメラミン誘導体、尿素誘導体、又はメラミン誘導体と尿素誘導体との混合物のいずれかを用いることを特徴とする請求項7に記載の微細パターン形成材料。

【請求項9】 可塑剤を添加剤として含むことを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の微細パターン形成材料。

【請求項10】 界面活性剤を添加剤として含むことを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の微細パ

ターン形成材料。

【請求項11】 第1のレジストにより半導体基材上に酸を発生し得る第1のレジストパターンを形成する工程と、前記第1のレジストパターンの上に酸の存在により架橋反応を起こす第2のレジストを形成する工程と、前記第1のレジストパターンからの酸の供給により前記第2のレジストの前記第1のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成する処理工程と、前記第2のレジストの非架橋部分を剥離して第2のレジストパターンを形成する工程と、この第2のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項12】 前記第1のレジストパターンを加熱処理により酸を発生するレジストで形成したことを特徴とする請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項13】 前記第1のレジストパターンを露光により酸を発生するレジストで形成したことを特徴とする請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項14】 前記第1のレジストパターンを酸を含有するレジストで形成したことを特徴とする請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記第1のレジストパターンを酸性液体又は酸性気体により表面処理を施したレジストで形成したことを特徴とする請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記第1のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤の混合物を主成分とするレジストを用いることを特徴とする請求項11ないし15のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】 前記第1のレジストとして、酸を発生する機構を有する化学増幅型レジストを用いることを特徴とする請求項11ないし15のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項18】 前記第2のレジストとして、前記請求項11ないし10のいずれかに記載の微細パターン形成材料を用いることを特徴とする請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項19】 前記第2のレジストとして、前記請求項7に記載の微細パターン形成材料を用い、前記水溶性樹脂と前記水溶性架橋剤との混合量を調整することにより、前記第1のレジストとの反応量を制御することを特徴とする請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項20】 第2のレジストとして、前記請求項8に記載の微細パターン形成材料を用い、前記ポリビニルアセタールのアセタール化度を調整することにより、前記第1のレジストとの反応量を制御することを特徴とする請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項21】 前記第2のレジストの溶媒として、水又は水溶性の混合溶媒を用いることを特徴とする請求項11ないし20のいずれかに記載の半導体装置の製造方

法。

【請求項 22】 前記第 1 のレジストパターンと、前記第 1 のレジストパターンの上に形成された前記第 2 のレジストとを加熱処理することにより、前記第 1 のレジストパターンの表面に接して前記架橋膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項 11 ないし 21 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 23】 前記第 1 のレジストパターンと、前記第 1 のレジストパターンの上に形成された前記第 2 のレジストの上から所定領域を露光することにより、前記第 1 のレジストパターンの前記所定領域で前記架橋膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項 11 ないし 21 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 24】 前記第 1 のレジストパターンの所定領域以外を電子線照射し、この電子線照射された第 1 のレジストパターンの上に前記第 2 のレジストを形成し、前記第 1 のレジストパターンの前記所定領域で前記架橋膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項 11 ないし 21 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 25】 前記請求項 11 ないし 24 のいずれかに記載した半導体装置の製造方法によって製造したことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体プロセスにおいて、レジストパターンを形成する際にパターンの分離サイズ又はホール開口サイズを縮小する微細分離レジストパターン用の材料と、それを用いた微細分離パターンの形成方法、さらにはこの微細分離レジストパターンを用いた半導体装置の製造方法、ならびにこの製造方法によって製造された半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化に伴って、製造プロセスに要求される配線及び分離幅は、非常に微細化されている。一般的に、微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後、形成したレジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングする方法により行われている。

【0003】そのため、微細パターンの形成においては、フォトリソグラフィ技術が非常に重要となる。フォトリソグラフィ技術は、レジスト塗布、マスク合わせ、露光、現像で構成されており、微細化に対しては露光波長の制約から、微細化には限界が生じている。さらに、従来のリソグラフィプロセスでは、レジストの耐エッチング性を制御することが困難であり、耐エッチング性の制御により、エッチング後のパターン側壁表面を粗面化するなど、表面形状を制御することは不可能であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術では、その波長の限界を超える微細なレジストパターンの形成は困難であった。本発明は、分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を超えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成を実現する、下地レジストを溶解しない水溶性の材料を提供するとともに、これを用いた微細分離レジストパターン形成技術を提供するものであり、また、従来のリソグラフィ技術では制御が困難であったエッチング後のパターン側壁表面形状を粗面化する手法を提供するものである。さらにはその微細分離レジストパターン形成技術を用いた半導体装置の製造方法を提供するものであり、またこの製造方法によって製造した半導体装置を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】この発明の微細パターン形成材料は、水溶性樹脂の 1 種類、又は前記水溶性樹脂の 2 種類以上の混合物、あるいは前記水溶性樹脂の 2 種類以上による共重合物を主成分とし、酸の存在により架橋反応を生じることを特徴とするものである。

【0006】また、この発明の微細パターン形成材料は、前記水溶性樹脂として、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドのうちの 1 種類、又はこれらの 2 種類以上の混合物、或いはこれらの塩を主成分とすることを特徴とするものである。

【0007】また、この発明の微細パターン形成材料は、水溶性架橋剤の 1 種類又は前記水溶性架橋剤の 2 種類以上の混合物を主成分とし、酸の存在により架橋反応を生じることを特徴とするものである。また、この発明の微細パターン形成材料は、前記水溶性架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのうちの 1 種類又はこれらの 2 種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とするものである。

【0008】また、この発明の微細パターン形成材料は、前記メラミン誘導体として、メラミン、アルコキシメチレンメラミンのうちの 1 種類又はこれらの混合物を主成分とすることを特徴とするものである。また、この発明の微細パターン形成材料は、前記尿素誘導体として、尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸の 1 種類又はこれらの 2 種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とするものである。

【0009】また、この発明の微細パターン形成材料は、水溶性樹脂の 1 種類又は 2 種類以上と水溶性架橋剤

の 1 種類または 2 種類以上との混合物を主成分とし、酸の存在により架橋反応を生じることを特徴とするものである。また、この発明の微細パターン形成材料は、前記水溶性樹脂としてポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアルコールとポリビニルアセタールとの混合物のいずれかを用い、前記水溶性架橋剤としてメラミン誘導体、尿素誘導体、又はメラミン誘導体と尿素誘導体との混合物のいずれかを用いることを特徴とするものである。

【0010】また、この発明の微細パターン形成材料は、可塑剤を添加剤として含むことを特徴とするものである。また、この発明の微細パターン形成材料は、界面活性剤を添加剤として含むことを特徴とするものである。

【0011】次に、この発明の半導体装置の製造方法は、第 1 のレジストにより半導体基材上に酸を発生し得る第 1 のレジストパターンを形成する工程と、前記第 1 のレジストパターンの上に酸の存在により架橋反応を起こす第 2 のレジストを形成する工程と、前記第 1 のレジストパターンからの酸の供給により前記第 2 のレジストの前記第 1 のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成する処理工程と、前記第 2 のレジストの非架橋部分を剥離して第 2 のレジストパターンを形成する工程と、この第 2 のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とする。

【0012】また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第 1 のレジストパターンを加熱処理により酸を発生するレジストで形成したことを特徴とするものである。また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第 1 のレジストパターンを露光により酸を発生するレジストで形成したことを特徴とするものである。

【0013】また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第 1 のレジストパターンを酸を含有するレジストで形成したことを特徴とするものである。また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第 1 のレジストパターンを酸性液体又は酸性気体により表面処理を施したレジストで形成したことを特徴とするものである。

【0014】また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第 1 のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤の混合物を主成分とするレジストを用いることを特徴とするものである。また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第 1 のレジストとして、酸を発生する機構を有する化学増幅型レジストを用いることを特徴とするものである。

【0015】また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第 2 のレジストとして、前記請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載の微細パターン形成材料を用いることを特徴とするものである。また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第 2 のレジストとして、前記請求項 7 に記載の微細パターン形成材料を用い、前記水溶性

樹脂と前記水溶性架橋剤との混合量を調整することにより、前記第 1 のレジストとの反応量を制御することを特徴とするものである。

【0016】また、この発明の半導体装置の製造方法は、第 2 のレジストとして、前記請求項 8 または 9 に記載の微細パターン形成材料を用い、前記ポリビニルアセタールのアセタール化度を調整することにより、前記第 1 のレジストとの反応量を制御することを特徴とするものである。また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第 2 のレジストの溶媒として、水又は水溶性の混合溶媒を用いることを特徴とするものである。

【0017】また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第 1 のレジストパターンと、前記第 1 のレジストパターンの上に形成された前記第 2 のレジストとを加熱処理することにより、前記第 1 のレジストパターンの表面に接して前記架橋膜を形成するようにしたことを特徴とするものである。また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第 1 のレジストパターンと、前記第 1 のレジストパターンの上に形成された前記第 2 のレジストの上から所定領域を露光することにより、前記第 1 のレジストパターンの前記所定領域で前記架橋膜を形成するようにしたことを特徴とするものである。

【0018】また、この発明の半導体装置の製造方法は、前記第 1 のレジストパターンの所定領域以外を電子線照射し、この電子線照射された第 1 のレジストパターンの上に前記第 2 のレジストを形成し、前記第 1 のレジストパターンの前記所定領域で前記架橋膜を形成するようにしたことを特徴とするものである。また、この発明の半導体装置は、前記のそれぞれの半導体装置の製造方法によって製造したことを特徴とするものである。

【0019】

【発明の実施の形態】

実施の形態 1. 図 1 は、この発明で対象とする微細分離されたレジストパターンを形成するためのマスクパターンの例を示す図で、図 1 (a) は微細ホールマスクパターン 100、図 1 (b) は微細スペースのマスクパターン 200、図 1 (c) は、孤立の残しのパターン 300 を示す。図 2～図 7 は、この発明の実施の形態 1 の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。

【0020】先ず、図 1 及び図 2 を参照しながら、この実施の形態の微細分離レジストパターン形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。まず、図 2 (a) で示すように、半導体基板（半導体ウェハー）3 に、適当な加熱処理により内部に酸を発生する機構をもつ第 1 のレジスト 1 を塗布する（例えば、厚さ 0.7～1.0  $\mu\text{m}$  程度）。この第 1 のレジスト 1 は、半導体基板 3 上にスピンコートなどにより塗布し、次に、プリバーク（70～110℃で 1 分程度の熱処理）を施して第 1 のレジスト 1 中の溶剤を蒸発させる。

【0021】次に、第1のレジストパターンを形成するために、g線、i線、または、Deep-UV、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB（電子線）、X-rayなど、適用した第1のレジスト1の感度波長に対応した光源を用い、図1に示すようなパターンを含むマスクを用い投影露光する。

【0022】ここで用いる第1のレジスト1の材料は、適当な加熱処理により、レジスト内部に酸性成分が発生する機構を用いたレジストであればよく、また、ポジ型、ネガ型レジストのどちらでもよい。例えば、第1のレジストとしては、ノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド系感光剤から構成されるポジ型レジストなどが挙げられる。さらに、第1のレジストとしては、酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能であり、加熱により酸を発生する反応系を利用したレジスト材料であれば、その他のものでもよい。

【0023】第1のレジスト1の露光を行った後、必要に応じて、PEB（露光後加熱）を行い（例えば、PEB温度：50～130℃）、レジスト1の解像度を向上させる。次に、TMAH（テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド）などの約0.05～3.0wt%のアルカリ水溶液を用いて現像する。図2（b）は、こうして形成された第1のレジストパターン1aを示す。

【0024】現像処理を行った後、必要に応じて、ポストデベロッピングベークを行う場合もある（例えば、ベーク温度は60～120℃、60秒程度）。この熱処理は、後のミキシング反応に影響する為、用いる第1のレジスト、あるいは第2のレジスト材料に併せて、適切な温度に設定することが望ましい。以上は、酸を発生する第1のレジスト1を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、一般的なレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0025】次に、図2（c）に示すように、半導体基板1上に、酸の存在により架橋する架橋性の材料を主成分とし、図1のレジスト1を溶解しない溶剤に溶解された第2のレジスト2を塗布する。第2のレジスト2の塗布方法は、第1のレジストパターン1a上に均一に塗布可能であれば、特に限定されるものではなく、スプレーによる塗布、回転塗布、あるいは第2のレジスト溶液中に浸漬（ディッピング）することにより塗布することも可能である。次に、第2のレジスト2の塗布後、必要に応じてこれをプリベークし（例えば、85℃、60秒程度）、第2のレジスト層2を形成する。

【0026】次に、図2（d）に示すように、半導体基板1に形成された第1のレジストパターン1aと、この上に形成された第2のレジスト2とを加熱処理（ミキシングベーク、以下必要に応じMBと略記する。加熱温度は、例えば85℃～150℃）し、第1のレジストパターン1aから酸の拡散を促進させ、第2のレジスト2中へ供給し、第2のレジスト2と第1のレジストパターン

1aとの界面において、架橋反応を発生させる。この場合のミキシングベーク温度/時間は、例えば85℃～150℃/60～120secであり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件に設定すれば良い。このミキシングベークにより、架橋反応を起こした架橋層4が、第1のレジストパターン1aを被覆するように第2のレジスト2の中に形成される。

【0027】次に、図2（e）に示すように、水、あるいはTMAH等のアルカリ水溶液の現像液を用いて、架橋していない第2のレジスト2を現像剥離し、第2のレジストパターン2aを形成する。以上の処理により、ホールパターンのホール内径、またはラインパターンの分離幅を縮小し、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0028】以上、図2を参照して説明した微細レジストパターンの形成方法では、第1のレジストパターン1a上に第2のレジスト層2を形成した後に、適当な加熱処理により第1のレジストパターン1a中で酸を発生させ、第2のレジスト2へ拡散させる方法について説明した。つぎに、この加熱処理に代わって、あるいは加熱処理に先立って、露光により酸を発生させる方法について説明する。図3は、この場合の微細分離レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。先ず、図3（a）～（c）の工程は、図2（a）～

（c）と同様であるから、説明を省略する。なお、この場合に、第1のレジスト1としては、露光により酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能である。化学増幅型レジストでは、光や電子線、X線などによる酸触媒の生成反応が起り、生成した酸の触媒により引き起こされる増幅反応を利用する。

【0029】次に、図3（c）で示される第2のレジスト層2を形成した後、図3（d）に示すように、再度Hgランプのg線またはi線で半導体基板1を全面露光し、第1のレジストパターン1a中に酸を発生させ、これにより、図3（e）に示すように、第1レジストパターン1aに接する第2のレジスト2の界面付近に架橋層4を形成する。

【0030】この時の露光に用いる光源は、第1のレジスト1の感光波長に応じて、Hgランプ、KrFエキシマ、ArFエキシマなどを用いることも可能であり、露光により酸の発生が可能であれば特に限定されるものではなく、用いた第1のレジスト1の感光波長に応じた光源、露光量を用いて露光すれば良い。

【0031】このように、図3の例では、第2のレジスト2の塗布後に露光し、第1のレジストパターン1aの中に酸を発生させるものであり、第1のレジストパターン1aを、第2のレジスト2に覆われた状態で露光するため、第1のレジストパターン1a中で発生する酸の量を露光量の調整により、広い範囲で正確に制御できるた

め、反応層 4 の膜厚が精度良く制御できる。

【0032】次に、必要に応じ、半導体基板 1 を熱処理（例えば 60～130℃、ミキシングベーク）する。これにより、第 1 のレジストパターン 1 a からの酸を拡散させ、第 2 のレジスト 2 中へ供給し、第 2 のレジスト 2 と第 1 のレジストパターン 1 a との界面において、架橋反応を促進させる。この場合のミキシングベーク温度／時間は、60～130℃／60～120sec であり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件に設定すれば良い。このミキシングベークにより、架橋反応を起こした架橋層 4 が、第 1 のレジストパターン 1 a を被覆するように第 2 のレジスト 2 の中に形成される。

【0033】次に、図 3（f）の工程は、図 2（e）と同様である。以上の処理により、ホール内径、またはラインパターンの分離幅を縮小し、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0034】なお、図 3 を参照して説明した方法の例のように、露光により第 1 のレジストパターン 1 a 中に酸成分を発生させる工程は、適用する第 1 のレジスト 1 と第 2 のレジスト 2 とも反応性が比較的低い場合、あるいは、必要とする架橋層の厚みが比較的に厚い場合、または架橋反応を均一化する場合に特に適する。

【0035】ここで、第 2 のレジスト 2 に用いられる材料について説明する。第 2 のレジストとしては、架橋性の水溶性樹脂の単独、あるいはそれらの 2 種類以上の混合物を用いることができる。また、水溶性架橋剤の単独、あるいはそれらの 2 種類以上の混合物が用いられる。さらに、これら水溶性樹脂と水溶性架橋剤との混合物が用いられる。第 2 のレジストとして混合物を用いる場合には、それらの材料組成は、適用する第 1 のレジスト材料、あるいは設定した反応条件などにより、最適な組成を設定すれば良く特に限定されるものではない。

【0036】第 2 のレジストに用いられる水溶性樹脂組成物の具体例としては、図 4 に示すような、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン樹脂、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミド樹脂、などが有効に適用可能であり、また、酸性成分存在下で架橋反応を生じる、あるいは、架橋反応を生じない場合には、水溶性の架橋剤と混合が可能であれば、特に限定されない。また、これらを単独で用いても、混合物として用いても有効である。

【0037】これらの水溶性樹脂は、1 種類、あるいは 2 種類以上の混合物として用いてもよく、下地の第 1 のレジスト 1 との反応量、反応条件などにより、適宜調整

することが可能である。また、これらの水溶性樹脂は、水への溶解性を向上させる目的で、塩酸塩などの塩にして用いても良い。

【0038】次に、第 2 のレジストに用いることができる水溶性架橋剤としては、具体的には、図 5 に示すような尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸などの尿素系架橋剤、メラミン、アルコキシメチレンメラミン、などのメラミン系架橋剤、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等のアミノ系架橋剤などが適用可能である。しかし、アミノ系架橋剤に特に限定されるものではなく、酸によって架橋を生じる水溶性の架橋剤であれば特に限定されるものではない。

【0039】さらに第 2 のレジストに用いられる具体的な水溶性レジスト材料としては、上述したような水溶性樹脂の単独あるいは混合物に、同じく上述したような水溶性架橋剤の単独又は混合物を、相互に混合して用いることも有効である。例えば、具体的には、第 2 のレジストとして、水溶性樹脂組成物としてはポリビニルアセタール樹脂を用い、水溶性架橋剤としてはメトキシメチロールメラミン、あるいはエチレン尿素などを混合して用いることなどが挙げられる。この場合、水溶性が高いため、混合溶液の保存安定性が優れている。なお、第 2 のレジストに適用される材料は、水溶性あるいは、第 1 のレジストパターンを溶解しない水溶性溶媒に可溶であり、かつ、酸成分の存在下で、架橋反応を生じる材料であれば特に限定されるものではない。

【0040】なお、第 1 のレジストパターン 1 a への再露光による酸発生を行わず、加熱処理だけで、架橋反応を実現できることは先に説明したとおりであるが、この場合には、第 2 のレジスト 2 として、反応性の高い適当な材料を選択し、適当な加熱処理（例えば、85℃～150℃）を行うことが望ましい。この場合、例えば、具体的には、第 2 のレジスト材料として、ポリビニルアセタール樹脂に、エチレン尿素、ポリビニルアルコールとエチレン尿素、あるいは、これらを適当な割合で混合した水溶性材料組成物を用いることが有効である。

【0041】次に、本発明においては、第 1 のレジスト 1 と第 2 のレジスト 2 との架橋反応を制御し、第 1 のレジストパターン 1 a 上に形成される架橋層 4 の厚みを制御することが重要である。架橋反応の制御は、適用する第 1 のレジスト 1 と第 2 のレジスト 2 との反応性、第 1 のレジストパターン 1 a の形状、必要とする架橋反応層 4 の厚み、などに応じて、最適化することが望ましい。

【0042】第 1 のレジストと第 2 のレジストとの架橋反応の制御は、プロセス条件の調整による手法と、第 2 のレジスト材料の組成を調整する手法がある。架橋反応のプロセス的な制御手法としては、（1）第 1 のレジストパターン 1 a への露光量を調整する、（2）MB（ミキシングベーク）温度、処理時間を調整する、などの手



法が有効である。特に、加熱して架橋する時間(MB時間)を調整することにより、架橋層の厚みを制御することが可能であり、非常に反応制御性の高い手法といえる。また、第2のレジストに用いる材料組成の面からは、(3)適当な2種類以上の水溶性樹脂を混合し、その混合比を調整することにより、第1のレジストとの反応量を制御する、(4)水溶性樹脂に、適当な水溶性架橋剤を混合し、その混合比を調整することにより、第1のレジストとの反応量を制御する、などの手法が有効である。

【0043】しかしながら、これらの架橋反応の制御は、一元的に決定されるものではなく、(1)第2のレジスト材料と適用する第1のレジスト材料との反応性、(2)第1のレジストパターンの形状、膜厚、(3)必要とする架橋層の膜厚、(4)使用可能な露光条件、あるいはMB条件、(5)塗布条件、などのさまざまな条件を勘案して決定する必要がある。特に、第1のレジストと第2のレジストとの反応性は、第1のレジスト材料の組成により、影響を受けることが分かっており、そのため、実際に本発明を適用する場合には、上述した要因を勘案し、第2のレジスト材料組成物を最適化することが望ましい。従って、第2のレジストに用いられる水溶性材料の種類とその組成比は、特に限定されるものではなく、用いる材料の種類、熱処理条件などに応じて、最適化して用いる。

【0044】なお、第2のレジスト材料に、エチレングリコール、グリセリン、トリエチレングリコールなどの可塑剤を添加剤に加えてもよい。また、第2のレジスト材料に関して、成膜性向上を目的として、界面活性剤、例えば、3M社製のフロラード、三洋化成社製のノニポールなどの水溶性の界面活性剤を添加剤として加えてもよい。

【0045】次に、第2のレジストに用いられる溶媒について説明する。第2のレジストに用いる溶媒には、第1のレジストのパターンを溶解させないこと、さらに水溶性材料を十分に溶解させることが必要であるが、これを満たす溶媒であれば特に限定されるものではない。例えば、第2のレジストの溶媒としては、水(純水)、または水とIPAなどのアルコール系溶媒、あるいはN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶媒の単独、あるいは混合溶液を用いればよい。

【0046】水に混合する溶媒としては、水溶性であれば、特に限定されるものではなく、例を挙げるとエタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトン、などを用いることが可能であり、第2のレジストに用いる材料の溶解性に合わせて、第1のレジストパターンを溶解しない範囲で混合すれば良い。

【0047】さて、以上の例では、半導体基板1の全面で微細レジストパターンを形成する方法について説明し

たが、次に半導体基板1の所望領域でのみ選択的に微細レジストパターンを形成する方法について説明する。図6は、この場合の製造方法のプロセスフロー図である。

まず、図6(a)~(c)の工程は、図3(a)~(c)と同様である。図6(c)のように、第2のレジスト層2を形成した後、次に、図6(d)に示すように、半導体基板3の一部を遮光板5で遮光し、選択された領域に対して、再度Hgランプのg線またはi線で露光し、第1のレジストパターン1a中に酸を発生させる。これにより、図6(e)に示すように、露光された部分において、第1のレジストパターン1aに接する第2のレジスト2の界面付近に架橋層4を形成する。

【0048】その後の図6(f)の工程は、図3(f)の工程と同様であるから、説明は省略する。このようにして、図6(f)に示すように、半導体基板3の選択された領域では、第1のレジストパターン1aの上に架橋層4を形成し、その他の領域では第1のレジストパターンに架橋層を形成しないようにすることができる。このような形成方法によれば、適当な露光マスクを用いることにより、半導体基板1上で選択的に露光して、露光部分と未露光部分を区別し、第2のレジストパターンが第1のレジストパターンとの境界部分において、架橋する領域と架橋しない領域とを形成することができる。これにより、同一半導体基板上において、異なる寸法の微細ホールまたは、微細スペースを形成することができる。

【0049】図7は、半導体基板1の所望領域でのみ選択的に微細レジストパターンを形成するための他の形成方法のプロセスフロー図である。まず、図7(a)~(c)の工程は、図2(a)~(c)と同様である。図7(c)のように、第2のレジスト層2を形成した後、次に、図7(d)に示すように、半導体基板3の選択された領域を電子線遮蔽板6で遮蔽し、その他の領域に対して、電子線を照射する。次に、図7(e)の工程で、加熱処理を行うと、電子線を照射した領域では架橋層が形成されず、電子線照射を遮蔽した所定領域でのみ架橋層が形成される。

【0050】その後の図7(f)の工程は、図2(f)の工程と同様であるから、説明は省略する。このようにして、図7(f)に示すように、半導体基板3の選択された領域では、第1のレジストパターン1aの上に架橋層4を形成し、その他の領域では第1のレジストパターンに架橋層を形成しないようにすることができる。これにより、同一半導体基板上において、異なる寸法の微細ホールまたは、微細スペースを形成することができる。

【0051】以上、半導体基板3の上に微細分離レジストパターンを形成する形成方法について詳細に説明したが、本発明の微細分離レジストパターンは、半導体基板3の上に限られず、半導体装置の製造プロセスに応じて、シリコン酸化膜などの絶縁層の上に形成する場合もあり、またポリシリコン膜などの導電層の上に形成する

こともある。このように、本発明の微細分離レジストパターン形成は、下地膜に制約されるものではなく、レジストパターンを形成できる基材上であれば、どの場合においても適用可能であり、必要に応じた基材の上に形成されるものである。これらを総称して、半導体基材と称することとする。

【0052】また、本発明においては、上述のように形成した微細分離レジストパターンをマスクとして、下地の半導体基板あるいは各種薄膜などの半導体基材をエッチングし、半導体基材に微細スペース、あるいは微細ホールなどを形成して、半導体装置を製造するものである。また、第2のレジストの材料、及び材料組成、あるいはMB温度を適切に設定し、第1のレジスト上に架橋層を形成して得られた微細分離レジストパターンをマスクとして、半導体基材をエッチングすることにより、エッチング後の基材パターン側壁表面が粗面化される効果がある。

【0053】実施の形態2. 図8は、この発明の実施の形態2の微細分離レジストパターン形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図1および図8を参照して、この実施の形態2の微細分離レジストパターンの形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0054】先ず、図8(a)に示すように、半導体基板3に、内部に若干の酸性物質を含有する第1のレジスト11を塗布する。第1のレジスト11はプリベーク(70~100℃で1分程度の熱処理)を施した後、Hgランプのg線またはi線を用い、図1の様なパターンを含むマスクを用い投影露光する(図8では省略している)。図8(b)はこうして形成された第1のレジストパターン11aを示す。ここで用いる第1のレジスト11の材料としては、実施の形態1で説明したものが有効に用いられる。その詳細な説明は、重複を避けるため省略する。また、第1のレジスト11に含ませる酸としては、具体的には、カルボン酸系の低分子酸等が好適である。

【0055】この後、必要に応じ、PEB(10~130℃)で熱処理し、レジストの解像度を向上させた後、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロキシド)の約2.0%希釈水溶液を用いて現像する。この後、必要に応じポストデベロッピングベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響する為、適切な温度に設定する必要がある。以上は、酸を含むレジスト11を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、従来のレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0056】次に図8(b)のパターン形成後、図8(c)に示すように、半導体基板3上に、酸の存在により架橋する架橋性材料を主成分とし、第1のレジスト11を溶解しない溶剤に溶かされた第2のレジスト12を

塗布する。ここで用いる第2のレジスト12の材料およびその溶媒は、実施の形態1で述べたものと同様のものが適用でき、また有効である。その詳細な説明は、重複を省くため省略する。次に、第2のレジスト12の塗布後、必要に応じこれをプリベークする。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定することが望ましい。

【0057】次に図8(d)に示すように、半導体基板3を熱処理(60~130℃)し、第1のレジストパターン11aに含まれる若干の酸性物質からの酸の供給により、第2のレジスト12の第1のレジストパターン11aとの界面近傍で架橋反応を起こさせる。これにより、第1のレジストパターン11aを被覆するように架橋反応を起こした架橋層14が第2のレジスト12中に形成される。

【0058】次に、図8(f)に示すように、水または、TMAH等の現像液を用いて第2のレジスト12の架橋していない部分を現像剥離する。以上の処理により、ホールパターンのホール内径または、ラインパターンの分離幅を縮小したレジストパターン、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0059】以上のように、この実施の形態2における第1のレジスト11は、露光によって酸を発生させる必要が無く、レジスト膜11自体に酸を含むように調整されており、熱処理によりその酸を拡散させて架橋させるようにしている。この第1のレジスト11に含ませる酸としては、カルボン酸系の低分子酸等が好適であるが、レジスト溶液に混合することが可能であれば特に限定はされない。

【0060】また、この微細分離レジストパターンを、各種の半導体基材の上に形成し、これをマスクとして、半導体基材上に微細な分離スペースあるいは微細なホールなど形成することは、先に述べた実施の形態1と同様である。

【0061】実施の形態3. 図9は、この発明の実施の形態3の微細分離レジストパターンの形成方法を説明するためのプロセスフロー図である。図1及び図9を参照してこの実施の形態3の微細分離レジストパターンの形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。

【0062】先ず、図9(a)に示すように、半導体基板3に、第1のレジスト21を塗布する。第1のレジスト21にプリベーク(70~100℃で1分程度の熱処理)を施した後、第1のレジスト21の感光波長に応じて、例えば、Hgランプのg線、またはi線を用い、図1の様なパターンを含むマスクを用いて投影露光する(図9では図示を省略している)。ここで用いる第1のレジスト21の材料としては、実施の形態1で説明したものが有効に用いられる。その詳細な説明は、重複を避

けるため省略する。

【0063】次に、必要に応じて、PEB(10～130℃)で熱処理しレジストの解像度向上させた後、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロキシド)の約2.0%希釈水溶液を用い現像する。図9(b)は、こうして形成された第1のレジストのパターン21aを示す。この後、必要に応じポストデベロッピングベークを行う場合もある。この熱処理は後のミキシング反応に影響する為、適切な温度に設定する必要がある。以上は、プロセスとしては、従来のレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0064】図9(b)のパターン形成後、次に、図9(c)に示すように、半導体基板3を酸性溶液で浸漬処理する。その処理方法は、通常のパドル現像の方式でよい。また、酸性溶液のペーパライズ(吹き付け)で行っても良い。また、酸性ガスで表面処理をしてもよい。この場合の酸性溶液または酸性ガスは、有機酸、無機酸のいずれでもよい。具体的には、例えば、低濃度の酢酸が好適な例として挙げられる。この工程において、酸が第1のレジストパターン21aの界面近傍に染み込み、酸を含む薄い層が形成される。この後、必要に応じて純水を用いてリンスする。

【0065】その後、図9(e)に示すように、第1のレジストパターン21の上に、酸の存在により架橋する架橋性材料を主成分とし、第1のレジスト21を溶解しない溶剤に溶かされた第2のレジスト22を塗布する。ここで用いる第2のレジスト22の材料およびその溶媒は、実施の形態1で述べたものと同様のものが有効に用いられる。重複を避けるため、その詳細な説明は省略する。次に、第2のレジスト22の塗布後、必要に応じ、第2のレジスト22をプリベークする。この熱処理は、後のミキシング反応に影響するため、適切な温度に設定する。

【0066】次に、図9(f)に示すように、半導体基板3を熱処理(60～130℃)して、架橋ベークを行い、第1のレジストパターン21aからの酸の供給で、第2のレジスト22の第1のレジストパターン21aとの界面近傍で架橋反応を起こさせる。これにより、第1のレジストパターン21aを被覆するように架橋反応を起こした架橋層4が第2のレジスト22中に形成される。

【0067】次に、図9(g)に示すように、水または、TMAH等の現像液を用いて第2のレジスト22の架橋していない部分を現像剥離する。以上の処理により、ホールパターンのホール内径または、ラインパターンの分離幅を縮小したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0068】以上のように、この実施の形態3によれば、露光処理により、第1のレジストに酸を発生させる工程を必要とせず、第1のレジストパターン21a上に

第2のレジスト22を成膜する前に、酸性液体又は酸性ガスによる表面処理を施しておき、後の工程での熱処理により酸を拡散させて架橋するようにするものである。

【0069】また、このようにして形成した微細分離レジストパターンを、各種の半導体基板上に形成し、これをマスクとして、半導体基板上に微細な分離スペースあるいは、微細ホールなどを形成し、半導体装置を製造することは、先に述べた実施の形態1および2と同様である。

10 【0070】

【実施例】次に、前記の各実施の形態1～3に関連した実施例について説明する。一つの実施例が、一つ以上の実施の形態に係る場合があるので、まとめて説明する。まず、第1のレジスト材料に関する実施例1～5を説明する。

実施例1. 第1のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として乳酸エチルとプロピレングリコールモノエチルアセテートを用いたi線レジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、前記レジストを、Siウェハース上に滴下、回転塗布した後、85℃/70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を蒸発させて第1のレジストを膜厚約1.0μmで形成した。次に、露光装置として、i線縮小投影露光装置を用い、露光マスクとして、図1に示すようなマスクを用いて、第1のレジストを露光した。次に、120℃/70秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液(東京応化工業社製、NMD3)を用いて現像を行い、図10に示すような分離サイズをもつレジストパターンを得た。

30 【0071】実施例2. 第1のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として2-ヘプタノンを用いたi線レジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、前記レジストを、Siウェハース上に滴下、回転塗布により膜厚約0.8μmとなるように成膜した。次に、85℃/70秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、i線縮小投影露光装置を用い、図1に示すようなマスクを用いて、露光を行った。次に、120℃/70秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液(東京応化工業社製、NMD3)を用いて現像を行い、図10に示すような分離サイズを持つレジストパターンを得た。

40 【0072】実施例3. 第1のレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから構成され、溶媒として乳酸エチルと酢酸ブチルの混合溶媒を用いたi線レジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、前記レジストを、Siウェハース上に滴下、回転塗布により膜厚約1.0μmとなるように成膜した。次に、100℃/90秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、ニコン社製ステッパーを用いて、図1に示すようなマスクを用いて、露光を行った。次に、

110℃/60秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液（東京応化社製、NMD3）を用いて現像を行い、図10に示すようなレジストパターンを得た。

【0073】実施例4. 第1のレジストとして、東京応化社製の化学増幅型エキシマレジストを用い、レジストパターンを形成した。まず、前記レジストを、Siウェハ上に滴下、回転塗布により膜厚約0.8μmとなるように成膜した。次に、90℃/90秒でプリベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、KrFエキシマ縮小投影露光装置を用いて、図1に示すようなマスクを用いて、露光を行った。次に、100℃/90秒でPEB処理を行い、続いて、アルカリ現像液（東京応化社製、NMD-W）を用いて現像を行い、図11に示すようなレジストパターンを得た。

【0074】実施例5. 第1のレジストとして、t-Boc化ポリヒドロキシシチレンと酸発生剤から構成される菱電化成社製の化学増幅型レジスト（MELKER、J. Vac. Sci. Technol., B11（6）2773, 1993）を用い、レジストパターンを形成した。まず、前記レジストを、Siウェハ上に滴下、回転塗布により膜厚約0.52μmとなるように成膜した。次に、120℃/180秒でベークを行い、レジスト中の溶媒を乾燥させた。続いて、このレジスト上に、帯電防止膜として、昭和電工社製エスペイサーESP-100を同様にして回転塗布した後、80℃/120秒でベークを行った。次に、EB描画装置を用いて、17.4μC/cm<sup>2</sup>で描画を行なった。次に、80℃/120秒でPEBを行ったのち、純水を用いて帯電防止膜を剥離、続いてTMAHアルカリ現像液（東京応化社製NMD-W）を用いてレジストパターンの現像を行った。その結果、図12に示すような、約0.2μmのEBレジストパターンを得た。

【0075】次に、第2のレジスト材料に関する実施例6～13について説明する。

実施例6. 第2のレジスト材料として、1Lメスフラスコを用い、積水化学社製のポリビニルアセタール樹脂エスレックKW3およびKW1の20wt%水溶液：それぞれ100gに純水：400gを加え、室温で6時間攪拌混合し、ポリビニルアセタール樹脂KW3、KW1の5wt%水溶液をそれぞれ得た。

【0076】実施例7. 第2のレジスト材料として、実施例6のポリビニルアセタール樹脂に代えて、ポリビニルアルコール樹脂、オキサゾリン含有水溶性樹脂（日本触媒社製、エポクロスWS500）、スチレン-無水マレイン酸共重合体（ARCOchemical社製、SMA1000、1440H）を用いて、実施例6と同様に、それぞれの5wt%水溶液を得た。

【0077】実施例8. 第2のレジスト材料として、1Lメスフラスコを用いて、メトキシメチロールメラミン（三井サイナミッド社製、サイメル370）：100gと

純水：780g、IPA：40gを室温にて6時間攪拌混合し、約10wt%のメチロールメラミン水溶液を得た。

【0078】実施例9. 第2のレジスト材料として、1Lメスフラスコを用いて、（N-メトキシメチル）メトキシエチレン尿素：100g、（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素：100g、N-メトキシメチル尿素：100g中に、それぞれ、純水：860g、IPA：40gを室温にて6時間攪拌混合し、それぞれ、約10wt%のエチレン尿素水溶液を得た。

【0079】実施例10. 第2のレジスト材料として、実施例6で得たポリビニルアセタールのKW3水溶液：160gと、実施例8で得たメトキシメチロールメラミン水溶液：20g、純水：20gを室温で6時間攪拌混合し、水溶性樹脂と水溶性架橋剤の混合溶液を得た。

【0080】実施例11. 第2のレジスト材料として、実施例6で得たポリビニルアセタールのKW3水溶液：160gと、実施例9で得た（N-メトキシメチル）メトキシエチレン尿素水溶液：20g、（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素：20g、N-メトキシメチル尿素：20g中に、それぞれ、純水：20gを室温で6時間攪拌混合し、水溶性樹脂と水溶性架橋剤の混合溶液を得た。

【0081】実施例12. 第2のレジスト材料として、実施例6で得たポリビニルアセタールのKW3水溶液：160gと、実施例9で得たメトキシエチレン尿素水溶液の10g、20g、30gと純水：20gをそれぞれを室温下で6時間混合した。その結果、ポリビニルアセタール樹脂に対する水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素の濃度が、約11wt%、20wt%、27wt%の3種類の第2のレジスト水溶液を得た。

【0082】実施例13. 第2のレジストとして、実施例6で得た5wt%のポリビニルアセタール樹脂水溶液の100gに、実施例7で得た水溶性樹脂溶液のうち、ポリビニルアルコール樹脂の5wt%水溶液を0g、35.3g、72.2gを混合し、室温下で、6時間攪拌混合して、ポリビニルアセタール樹脂とポリビニルアルコール樹脂の混合比の異なる3種類の混合溶液を得た。

【0083】次に、微細レジストパターン形成の実施例14～22について説明する。

実施例14. 実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハ上に、実施例12で得た第2のレジスト材料を、滴下し、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、120℃/90秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を進行させた。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く90℃/90秒でポストベークを行うことにより、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成し、図13に示すように、第2のレジストパターンを形成した。図1

3において、第2のレジストパターンのホール径を測長場所として、水溶性樹脂の混合比を変えて架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図14のテーブルに示す。この場合、ポリビニルアセタール樹脂とポリビニルアルコール樹脂の混合量を変えることにより、第1のレジスト上に形成される架橋層の厚みを制御することが可能であることがわかる。

【0084】実施例15. 実施例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハース上に、実施例6で得たKW1の樹脂水溶液を第2のレジスト材料として滴下し、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、i線露光装置を用いて、ウェハースに全面露光を行った。さらに、150℃/90秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を進行させた。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続いて110℃/90秒でポストベークを行うことにより、図13に示したものと同様に、第1のレジストパターンであるホールパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。図13に示す第2のレジストパターンのホール径を測長場所として、全面露光をした場合としない場合について、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図15のテーブルに示す。これにより、架橋層を形成する前の第1の0.4μmのレジストホールパターンサイズが、全面露光を行った場合には、約0.14μm、全面露光を行わない場合には、約0.11μm縮小していた。この場合、MBベーク前に全面露光を行うことにより、行わない場合に較べて、架橋反応がより進行し、第1のレジスト表面に架橋層が厚く形成された。

【0085】実施例16. 実施例2で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハース上に、実施例11で得たポリビニルアセタール樹脂とエチレン尿素の混合溶液を第2のレジストとして用いた。第2のレジスト材料を滴下し、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、105℃/90秒、115℃/90秒、125℃/90秒の三種類の条件でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続いて90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図16に示すように、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。図16に示す第2のレジストパターンのホール径、ラインパターン及び孤立残しパターンにおけるスペースを測長場所として、ミキシングベーク（MB）の温度を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図17のテーブルに示す。その結果、実施例2で形成した0.4μmサイズの内径、および、ラインパターンと孤立残しパターンにおけるスペースのサイズが、架橋層形成後のレジストパターンでは、図17に示すように縮小されており、その縮

小量は、MB温度が高くなるとともに増大している。このことから、MBの温度制御により、精度良く架橋反応の制御が可能であることが分かる。

【0086】実施例17. 実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハース上に、実施例6で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例12で得たポリビニルアセタール樹脂とエチレン尿素混合水溶液、および、ポリビニルアルコール樹脂とエチレン尿素混合水溶液でエチレン尿素の濃度が異なる混合溶液を第2のレジストとして用いた。第2のレジスト材料を滴下し、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、65℃/70秒+100℃/90秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続いて90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図13に示したものと同様に、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。図13に示す第2のレジストパターンのホール径を測長場所として、水溶性架橋剤の混合量を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図18のテーブルに示す。その結果、実施例3で形成した約0.4μmサイズの内径は、図18に示すように縮小されており、その縮小量は、水溶性架橋剤の混合量が増加するほど大きくなる。このことから、水溶性材料の混合比を調整することにより、精度良く架橋反応の制御が可能であることが分かる。また、架橋剤量が同じでも、水溶性樹脂の種類を変更することにより、その縮小量を制御することが可能であることが分かる。

【0087】実施例18. 実施例3で得た第1のレジストパターンが形成されたSiウェハース上に、実施例6で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例11で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるN-メトキシメチル-メトキシエチレン尿素混合水溶液、（N-メトキシメチル）ヒドロキシエチレン尿素、N-メトキシメチル尿素の混合溶液を第2のレジストとして用いた。第2のレジスト材料を滴下し、スピンコートした後、85℃/70秒でプリベークを行い、第2のレジスト膜を形成した。次に、65℃/70秒+100℃/90秒でミキシングベーク（MB）を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続いて90℃/90秒でポストベークを行うことにより、図13に示したものと同様に、第1のレジストパターン上に第2のレジスト架橋層を形成した。図13に示す第2のレジストパターンのホール径を測長場所として、水溶性架橋剤を変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図19のテーブルに示す。その結果、実施例3で形成した約0.4μmサイズの内径は、図19に示すように縮小されており、その縮小量は、水溶性架橋剤の違

いにより差が認められる。このことから、混合する水溶性材料の種類の違いにより、架橋反応の制御が可能であることが分かる。

【0088】実施例 19. 実施例 4 で得た第 1 のレジストパターンが形成された Si ウェハ上に、実施例 6 で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例 11 で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素混合水溶液を第 2 のレジストとして用いた。第 2 のレジスト材料を滴下し、スピコートした後、85℃/70 秒でプリベークを行い、第 2 のレジスト膜を形成した。次に、所定の温度にて 90 秒のミキシングベーク (MB) を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続いて 90℃/90 秒でポストベークを行うことにより、図 13 に示したものと同様に、第 1 のレジストパターン上に第 2 のレジスト架橋層を形成した。図 13 に示す第 2 のレジストパターンのホール径を測長場所として、水溶性架橋剤の量と、反応温度とを変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図 20 のテーブルに示す。その結果、実施例 4 で形成した約 0.3 μm のレジストパターンサイズは、図 20 に示すように縮小されており、水溶性架橋剤量、反応温度により差が認められる。このことから、光照射により酸を発生する化学増幅型レジストを用いた場合にも、架橋反応によるレジストパターンサイズの制御が可能であることが分かる。

【0089】実施例 20. 実施例 5 で得た第 1 のレジストパターンが形成された Si ウェハ上に、実施例 6 で得たポリビニルアセタール水溶液、実施例 11 で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素混合水溶液を第 2 のレジストとして用いた。第 2 のレジスト材料を滴下し、スピコートした後、85℃/70 秒でプリベークを行い、第 2 のレジスト膜を形成した。次に、105、115℃/90 秒でミキシングベーク (MB) を行い、架橋反応を行った。次に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続いて 90℃/90 秒でポストベークを行うことにより、図 13 に示すように、第 1 のレジストパターン上に第 2 のレジスト架橋層を形成した。図 13 に示す第 2 のレジストパターンのホール径を測長場所として、水溶性架橋剤の量と、反応温度とを変えて、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図 21 のテーブルに示す。その結果、実施例 5 で形成した約 0.2 μm サイズのレジストパターンのサイズは、図 21 に示すように縮小されており、その縮小量は、水溶性材料の違いと、MB 温度の違いにより差が認められる。このことから、t-Boc 化ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤から構成される化学増幅型の EB レジストを用いた場合にも、架橋反応によるレジストパターンサイズの制御が可能であることがわかる。

【0090】実施例 21. 実施例 2 で得た第 1 のレジストパターン上に、選択的に電子線を照射した。電子線の照射量は、50 μC/cm<sup>2</sup> を照射した。次に、実施例 11 で得たポリビニルアセタール樹脂水溶液と水溶性架橋剤であるメトキシエチレン尿素混合水溶液を第 2 のレジストとして、電子線を照射した第 1 のレジストパターン上に塗布した。塗布は、第 2 のレジスト材料を滴下し、スピコートを行い、続いて、85℃/70 秒でプリベークを行い、第 2 のレジスト膜を形成した。さらに、120℃/90 秒でミキシングベーク (MB) を行い、架橋反応を行った。最後に、純水を用いて現像を行い、非架橋層を現像剥離し、続く 110℃/70 秒でポストベークを行うことにより、図 13 に示したものと同様に、第 1 のレジストパターン上に選択的に第 2 のレジスト架橋膜を形成した。図 13 に示す第 2 のレジストパターンのホール径を測長場所として、電子線の照射部分と未照射部分とについて、架橋層形成後のレジストパターンサイズを測定した。この結果を図 22 のテーブルに示す。その結果、実施例 2 で形成した約 0.4 μm のレジストパターンは、電子線を照射しなかった部分においては、図 22 に示すよう縮小されており、選択的に電子線を照射した部分については、架橋反応が発生せず、ホールサイズの縮小が見られなかった。このことから、レジストパターンを形成後、選択的に電子線を照射することにより、照射した部分のパターンでは、反応が生じないため、選択的なレジストパターンのサイズ制御が可能であることが分かる。

【0091】実施例 22. 実施例 2 で得た第 1 のレジストパターンを酸化膜が形成された Si ウェハ上に形成し、図 23 に示すような第 1 のレジストパターンを形成した。次に、実施例 12 で得た第 2 のレジスト材料を、滴下し、スピコートした後、85℃/70 秒でプリベークを行った後、105℃/90 秒でミキシングベークを行い、非架橋層を純水で現像剥離し、続いて 90℃/90 秒でポストベークを行うことにより、第 1 のレジストパターン上に第 2 のレジスト架橋層を形成した。さらに、エッチング装置を用いて下地酸化膜をエッチングし、エッチング後のパターン形状を観察した。また、比較例として、本発明の処理を施さない図 23 に示した第 1 のレジストパターンを形成したウェハについても同様にエッチングを行った。その結果、本発明を適用しない場合の図 24 (a) と比較して、本発明を適用した場合には、図 24 (b), (c) に示すように分離幅が縮小されると同時に、側壁が粗面化された酸化膜パターンが得られた。また、粗面化の程度が架橋剤の混合量によって制御可能であることが分かる。

【0092】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、レジストの分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を越えるパターン形成を可能とす



る微細分離レジストパターン形成用材料と、それを用いた微細パターン形成方法が得られる。これにより、ホール系レジストパターンのホール径を従来より縮小することができ、またスペース系レジストパターンの分離幅を従来より縮小することができる。また、このようにして形成した微細分離レジストパターンをマスクとして用いて、半導体基材上に微細分離されたスペースあるいはホール形成することができる。また、このような製造方法により、微細分離されたスペースあるいはホールを有する半導体装置を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法を説明するためのマスクパターンの図。

【図 2】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 3】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 4】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 5】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 6】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 7】 この発明の実施の形態 1 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 8】 この発明の実施の形態 2 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 9】 この発明の実施の形態 3 のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図 10】 この発明の実施例 1、2 及び 3 における第 1 のレジストパターン。

【図 11】 この発明の実施例 4 における第 1 のレジストパターン。

【図 12】 この発明の実施例 5 における第 1 のレジストパターン。

【図 13】 この発明の実施例 14 における第 2 のレジ

ストパターン。

【図 14】 この発明の実施例 14 における水溶性樹脂の混合比と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図 15】 この発明の実施例 15 における露光の有無と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図 16】 この発明の実施例 16 における第 2 のレジストパターン

【図 17】 この発明の実施例 16 におけるミキシングベーク温度と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図 18】 この発明の実施例 17 における水溶性材料の混合比と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図 19】 この発明の実施例 18 における水溶性材料の種類と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図 20】 この発明の実施例 19 における水溶性材料の量及びミキシングベーク温度と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図 21】 この発明の実施例 20 における水溶性材料の種類と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

【図 22】 この発明の実施例 21 における電子線照射の有無と架橋層形成後のレジストパターンサイズを示す図。

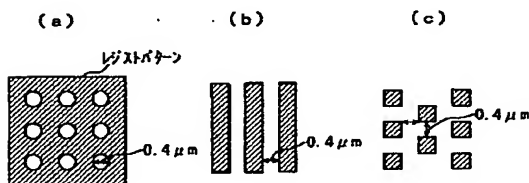
【図 23】 この発明の実施例 22 における第 2 のレジストパターンを示す図。

【図 24】 この発明の実施例 22 における下地酸化膜のエッチング後のパターン形状を示す図。

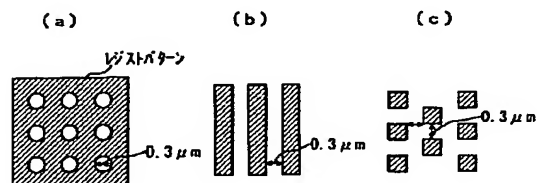
#### 【符号の説明】

1, 11, 21 第 1 のレジスト、 1a, 2a, 3a 第 1 のレジストパターン、 2, 12, 22 第 2 のレジスト、 2a, 12a, 22a 第 2 のレジストパターン、 3 半導体基板（半導体基材）、 4, 14, 24 架橋層。

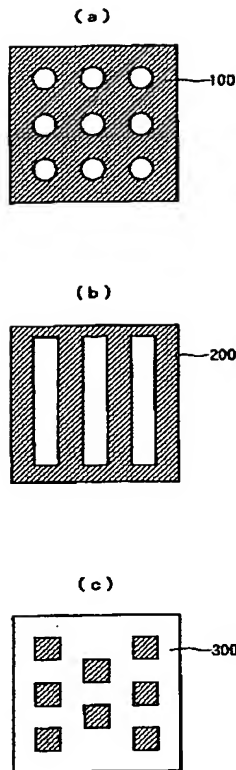
【図 10】



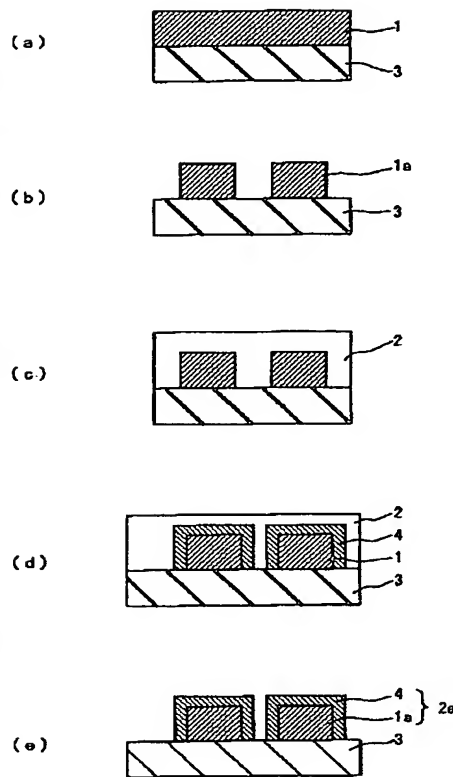
【図 11】



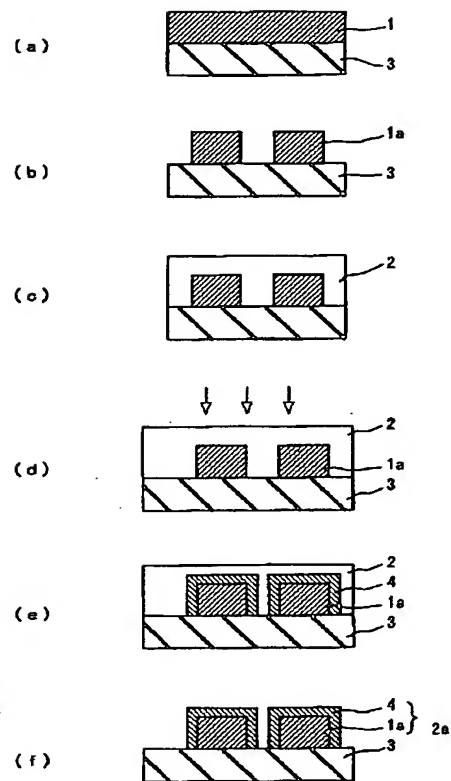
【図1】



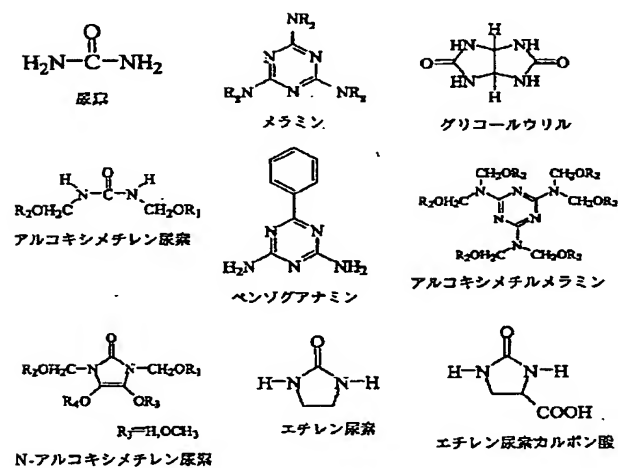
【図2】



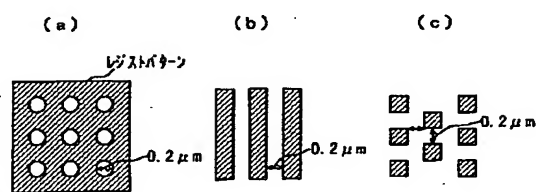
【図3】



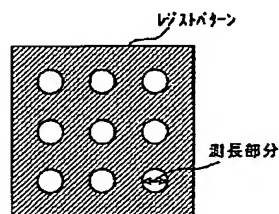
【図5】



【図12】



【図13】



【図15】

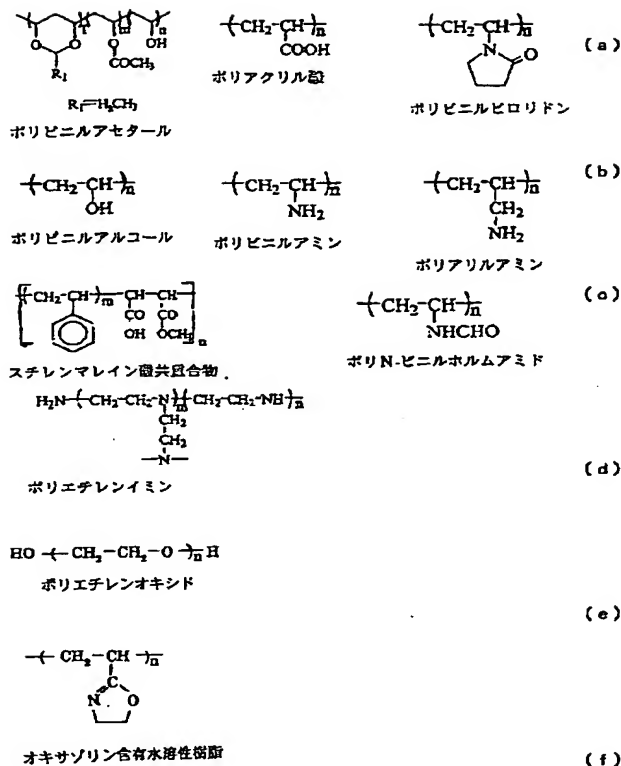
サンプル	ホール径(μm)
比較品	0.40
全面に光照射	0.29
全面に光照射有り	0.26

【図22】

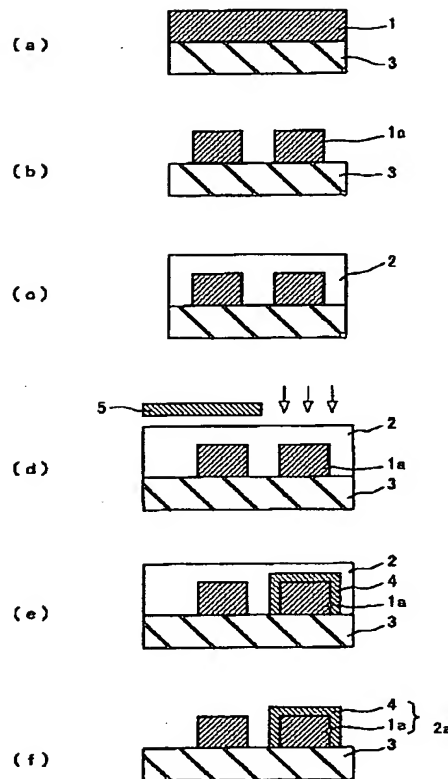
	レジストパターンサイズ	処理後のレジストパターンサイズ
実施例 2	0.39	
実施例 21	電子線照射部分	0.39
	電子線未照射部分	0.25



【図4】



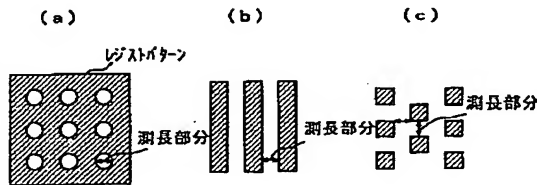
【図6】



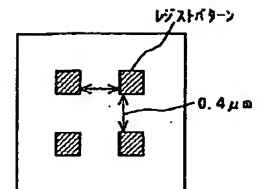
【図14】

混合比(wt)		
ポリビニルアセタール	ポリビニルアルコール	ネーリス(μm)
0	0	0.44 → 0.44
1	0	0.43 → 0.35
5	1.8	0.42 → 0.40
5	3.7	0.40 → 0.42
0	1	0.35 → 0.43

【図16】



【図23】



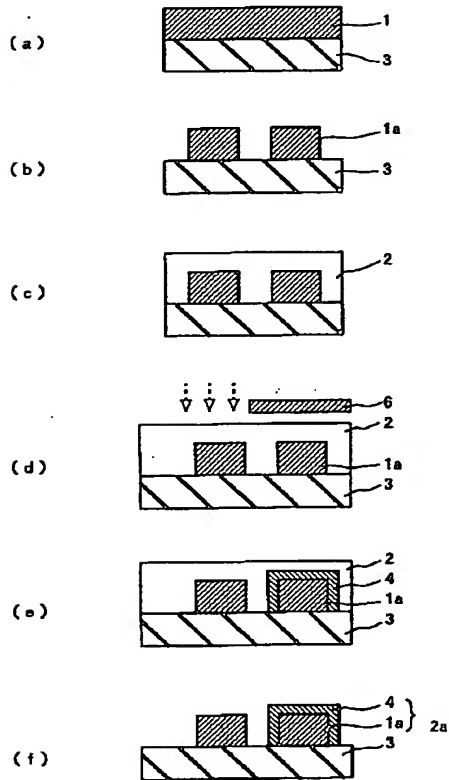
【図17】

MB温度(℃)		ネーリス(μm)	ラインスペース(μm)	孤立円スペース(μm)
実施例2	レジストのみ	0.39	0.40	0.40
105		0.30	0.33	0.32
115		0.29	0.32	0.28
125		0.25	0.30	0.25

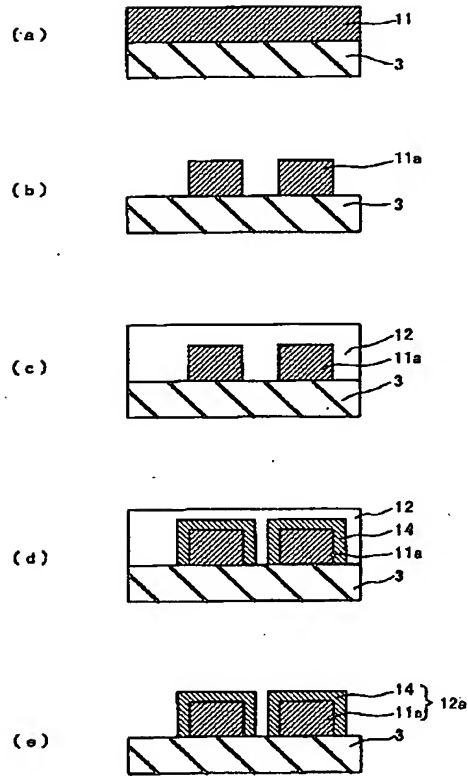
【図18】

		MB温度(℃)	
ポリビニルアセタール	オキシエチレン尿素の濃度(wt%)	100	110
	実施例3	0.41	0.41
	0	0.40	0.39
	11	0.38	0.38
	20	0.34	0.31
ポリビニルアルコール	0		0.41
	20		0.38
	40		0.34

【図7】



【図8】



【図19】

水溶性材料	ホールサイズ(μm)
実施例3	0.38
ポリビニルアセチル樹脂のみ	0.37
ポリビニルアセチル樹脂 + N-メキシチル-β-ロキソチレン尿素	0.29
ポリビニルアセチル樹脂 + N-メキシチル-β-ロキソチレン尿素	0.35
ポリビニルアセチル樹脂 + N-メキシチル-β-ロキソチレン尿素	0.25

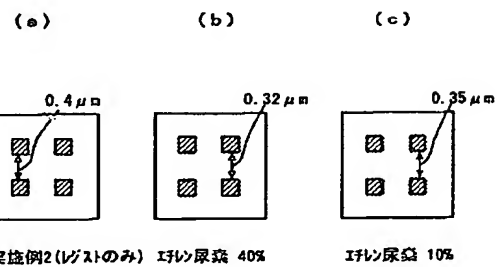
【図20】

上層剤	レジストパターン サイズ (初期値, μm)	処理後のパターンサイズ(μm)	
		ミッシング・バック温度	
		105℃	115℃
ポリビニルアセチル + エチレン尿素(10wt%)	0.30	0.28	0.23
ポリビニルアセチル + エチレン尿素(20wt%)	0.30	0.24	0.20
ポリビニルアセチル + ポリビニルアルコール(10wt%)	0.30	0.29	0.29

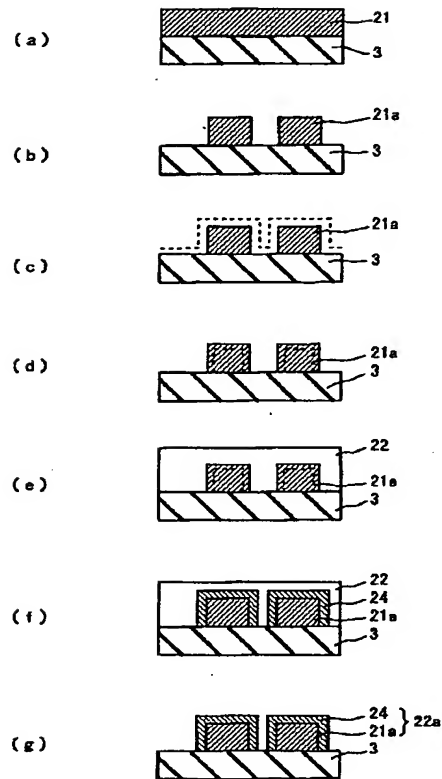
【図21】

上層剤	レジストパターン サイズ (初期値, μm)	処理後のパターンサイズ(μm)	
		ミッシング・バック温度	
		105℃	115℃
ポリビニルアセチル + エチレン尿素(10wt%)	0.22	0.21	0.17
ポリビニルアセチル + エチレン尿素(20wt%)	0.22	0.17	0.13
ポリビニルアセチル + ポリビニルアルコール(10wt%)	0.22	0.21	0.21

【図24】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
// H01L 21/3065

識別記号 庁内整理番号

F I  
H01L 21/30  
21/302

技術表示箇所

573  
H

(72)発明者 片山 圭一  
兵庫県伊丹市瑞原四丁目1番地 菱電セミ  
コンダクタシステムエンジニアリング株式  
会社内

(72)発明者 南出 あゆみ  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内